

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年4月10日 (10.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/029394 A1

(51) 国際特許分類: C11D 7/20, 7/02, 7/18

行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/10095

(22) 国際出願日: 2002年9月27日 (27.09.2002)

(74) 代理人: 須藤 政彦 (SUDO, Masahiko); 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町1丁目13番4号 ムロマチ藤藤ビル4階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-295463 2001年9月27日 (27.09.2001) JP  
特願2001-295472 2001年9月27日 (27.09.2001) JP  
特願2001-295481 2001年9月27日 (27.09.2001) JP  
特願2001-295488 2001年9月27日 (27.09.2001) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 埜田 博史 (TAODA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒463-8560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266番地の98 独立

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: CLEANING AGENT, ANTIBACTERIAL MATERIAL, ENVIRONMENT CLARIFYING MATERIAL, FUNCTIONAL ADSORBENT

(54) 発明の名称: クリーニング剤、抗菌材料、環境材料及び機能性吸着剤

(57) Abstract: A novel cleaning agent, which comprises one or more materials selected from among  $\text{TiO}_x$  ( $1.5 < x < 2$ ),  $\text{TiO}_x\text{N}_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ ), a diamond-like carbon and a titania-silica composite  $\text{TiO}_x\text{-SiO}_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ ); a method for cleaning an article comprising using the cleaning agent; an antibacterial material comprising the above material and an antibacterial or environment clarifying product using the material; a novel functional adsorbent comprising the above material and a method for producing the adsorbent.

(57) 要約:

本発明は、 $\text{TiO}_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、 $\text{TiO}_x\text{N}_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、及びチタニアシリカ複合体  $\text{TiO}_x\text{-SiO}_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ ) の内から選ばれた一種以上の材料を含む、新規、クリーニング剤及び該クリーニング剤による物体のクリーニング方法を提供し、更に、上記材料を含む抗菌材料及びそれを用いた抗菌製品、環境材料の製造方法、新規機能性吸着剤及びその製造方法を提供する。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

クリーニング剤、抗菌材料、環境材料及び機能性吸着剤

## 5 技術分野

本発明は、物体に付着した汚れを分解・除去し、清浄化するためのクリーニング剤及びクリーニング方法に関するものであり、更に詳しくは、本発明は、例えば、建物や建材、宝石、歯、義歯など、様々な物体に付着した汚れを容易に分解・除去し、清浄化することを可能とする新規  
10 クリーニング剤及び該クリーニング剤による種々の物体のクリーニング方法に関するものである。

また、本発明は、抗菌材料及びそれを用いた抗菌製品に関するものであり、更に詳しくは、空気中や水中あるいは物体の表面に存在する菌の繁殖を抑制するだけでなく、それを分解・無害化して除去する作用を有  
15 する抗菌材料及び抗菌製品に関するものである。

また、本発明は、優れた環境浄化作用を有する環境材料に関するものであり、更に詳しくは、悪臭の除去や空気中の有害物質又は汚れの分解・除去、廃水処理や浄水処理、或いは水の殺菌や殺藻等の機能を有する環境材料の製造方法であって、例えば、有機繊維又はプラスチック等  
20 に練り込み等により添加して好適に使用することができる環境材料の製造方法に関するものである。

更に、本発明は、物質の吸着と分解作用を有する新規機能性吸着剤に関するものであり、更に詳しくは、悪臭や空気中の有害物質を吸着するだけでなく、これらを光触媒作用により分解・無害化して除去する作用  
25 を有する新しい機能性吸着剤及びその製造方法に関するものである。

## 背景技術

従来、種々の物体、例えば、建物の外壁などに付着した汚れを除去し、きれいにする方法として、汚れを洗剤などで洗い流す方法が用いられてきた。しかしながら、この方法は、界面活性剤などの化学物質を使用しているため、それらの物質が河川や湖沼を汚染し、環境ホルモンなどの深刻な問題を引き起こしている。最近、建物の外壁などに付着した汚れをバック剤によって取り去って、きれいにする方法が開発されている。しかしながら、この方法も、汚れ以上の量のバック剤を使用しており、資源の無駄遣いとなっている。また、汚れを機械的に削り取って、きれいにする方法もあるが、この方法も、エネルギーを多量に消費するという問題点があった。更に、最近、光触媒を用いた防汚塗料などが開発されているが、これは、付着してくる汚れを除去したり、付きにくくするものであり、既に付着している汚れを除去することは難しいという欠点があった（例えば、(1) 佐伯義光，会報光触媒，V o l . 1，83（2000）、(2) 仙洞田典雄，工業材料，V o l . 49，N o . 7，45（2001））。

以上のように、従来のクリーニング法は、多くの場合、有害となる物質を使用し、資源やエネルギーを浪費する方法であった。そのために、当該分野においては、汚れのクリーニング法として、安全性、簡易性に優れ、省資源、かつ省エネルギーの方法を開発することが強く求められていた。

また、近年、暖・冷房の効率向上やエネルギーの有効利用を目的として、建物の密閉性が向上するに伴い、生活環境におけるかびや菌による汚染が進行し、それが喘息やアトピーなどのアレルギー疾患の増加と関連して問題になっている。また、病院におけるMRSA菌（メチシリン耐性黄色ブドウ球菌）などによる院内感染、O-157等の病原性大腸

菌による集団感染、24時間風呂でのレジオネラ菌による在郷軍人病の感染などが大きな社会問題となっている。

従来、こうした菌の増殖を抑える抗菌剤には、有機化学物質が古くから使われており、アルコール系、フェノール系、アルデヒド系、カルボン酸系、エステル系、エーテル系、ニトリル系、過酸化物・エポキシ系、ハロゲン系、有機金属系など、様々な種類がある。これらは、基本的には有毒であり、溶出性のものが多く、そのため、抗菌力が強く、殺菌力もあるが、皮膚への影響が大きく、アレルギーやシックハウス症候群、化学物質過敏症などを引き起こす可能性があり、薬剤の安全性（皮膚刺激性や皮膚アレルギー性など）に問題があった。したがって、それらの使用に際して、人体や生態系に対する安全性について十分な配慮が必要であった。また、このように、既存の多くの抗菌剤は、薬効成分を溶出などにより放出することによって菌の発育を阻止あるいは死滅させるものであるため、時間とともにその薬効がなくなり、使えなくなってしまうという欠点があった。

酸化チタンは、光を照射されると強い還元作用を持つ電子と強い酸化作用を持つ正孔を生成し、接触してくる分子種を酸化還元作用により分解する作用がある。酸化チタンのこのような作用、すなわち、光触媒作用を利用すれば、菌の繁殖を抑制したり、殺菌を行うことができる。この方法は、酸化チタンと光を利用するだけで繰り返し使用でき、反応生成物は無害な炭酸ガスなどであり、酸化チタンも安全無毒な物質であるため、安全、かつ容易に抗菌を行うことができ、原理的には半永久的に使用できるという長所がある。

しかしながら、酸化チタンは、バンドギャップが大きく、紫外線でないと光触媒反応を起こさないため、電灯の下ではほとんど反応を起こさないという欠点があった。また、酸化チタンを塗料などの有機物に混ぜ

て使用すると、その強力な光触媒作用によって、菌だけでなく塗料自身も分解されてしまうため、それらの繰り返し使用や長期間の使用が不可能であった。

また、近年、居住空間や作業空間での悪臭や、自動車の排気ガス等の  
5 有害物質による汚染が深刻な問題となっている。また、生活排水や産業排水等による水質汚染、特に、現在行われている活性汚泥法等の水処理方法では処理が難しい有機塩素系の溶剤やゴルフ場の農薬等による水源の汚染等が、広範囲に進行しており、これらによる環境汚染が重大な社会問題となっている。

10 従来、悪臭を防止する方法或いは空気中の有害物質を除去する方法として、酸やアルカリ等の吸収液や吸着剤等に吸収或いは吸着させる方法がよく行われているが、これらの方法は、その廃液や使用済みの吸着剤の処理が問題であり、二次公害を起こす恐れがある。また、芳香剤の臭  
15 点を持っている（例えば、(3) 西田耕之助，平凡社「大百科辞典」1巻，P 136（1984））。

酸化チタンに光を照射すると、強い還元作用を持つ電子と強い酸化作用を持つ正孔とが生成し、接触してくる分子種を酸化還元作用により分解する。酸化チタンのこのような作用、即ち、光触媒作用を利用することによって、水中に溶解している有機溶剤、農薬や界面活性剤等を分解  
20 ・除去することができる。この方法は、酸化チタンと光とを利用するだけで繰り返し使用することができ、反応生成物は無害な炭酸ガス等であり、微生物を用いる生物処理等の方法に比べて、温度、pH、ガス雰囲気、毒性等の反応条件の制約が少なく、しかも、生物処理等の方法では  
25 処理しにくい有機ハロゲン化合物や有機リン化合物のようなものでも容易に分解・除去できるという長所を持っている。

しかし、これまで行われてきた酸化チタン光触媒による有機物の分解・除去の研究では、光触媒として酸化チタンの粉末がそのまま用いられていた（例えば、(4) A.L. Pruden and D. F. Ollis, Journal of Catalysis, Vol.82, 404(1983)、(5) H. Hidaka, H. Jou, K. Nohara, J. Zhao, Chemosphere, Vol. 25, 1589(1992)、(6) 久永輝明, 原田賢二, 田中啓一, 工業用水, 第379号, 12(1990)）。そのため、使用後の光触媒の回収が困難である等、取り扱いや使用が難しく、なかなか、それを実用化することができなかった。

そのため、酸化チタン光触媒を取り扱いの容易な繊維やプラスチック等の媒体に練り込んで使用することが試みられたが、その強力な光触媒作用によって有害有機物や環境汚染物質だけでなく繊維やプラスチック自身も分解され極めて劣化しやすいため、繊維やプラスチックに練り込んだ形での使用は不可能であった。また、抗菌、抗かび材料として用いる場合、流水下等では、菌が光触媒に付着しにくいため、効果が発揮しにくく、効率が悪いという問題があった。

そこで、本発明者らは、この問題を解決するために、酸化チタンからなる表面を持つ基材を疑似体液に浸漬することにより、この基材表面にリン酸カルシウムを担持した光触媒環境材料を開発した（(7) 特開平10-244166）。該光触媒環境材料は、表面の酸化チタンをリン酸カルシウムが部分的に覆っており、酸化チタンが部分的に露出した状態となっているため、光の照射によって酸化チタン表面に生成した電子と正孔の酸化還元作用により、悪臭や空気中の有害物質或いは水中に溶解している有機溶剤や農薬等の環境を汚染している有機化合物を容易に分解・除去することができる。そして、リン酸カルシウムが光触媒として不活性であるため、有機繊維やプラスチック等の媒体に練り込み等により添加して使用する場合でも、有機繊維やプラスチック等の媒体と

接触するのは光触媒として不活性なリン酸カルシウムであるため、リン酸カルシウムに保護されて繊維やプラスチック自身の分解を生じにくく、長期間その効果を持続させることができる。更に、リン酸カルシウムが雑菌等を吸着する性質をもつため、吸着した雑菌等を、光の照射により酸化チタンに生ずる強力な酸化力によって確実に、しかも、効率良く死滅・分解することができる。

しかしながら、酸化チタンからなる表面を持つ基材を疑似体液に浸漬するという光触媒環境材料の製造方法は、疑似体液の調製が面倒であり、製造に数日から数週間という長時間の労力を要するという欠点があった。また、疑似体液を長時間、加熱・保温する必要がある、エネルギー消費が大きいという欠点があった。

更に、近年、居住空間や作業空間での悪臭や揮発性有機化学物質、自動車の排気ガスなどの有害物質による汚染が深刻な問題となっている。そして、それらによって引き起こされるといわれているシックハウス症候群や化学物質過敏症が深刻な問題となっている。

従来、悪臭防止方法あるいは空気中の有害物質の除去方法として、酸やアルカリなどの吸収液や吸着剤などに吸収あるいは吸着させる方法がよく行われているが、これらの方法は、その廃液や使用済みの吸着剤の処理が問題であり、二次公害を起こす恐れがある。また、芳香剤を使用して悪臭を隠ぺいする方法もあるが、芳香剤の臭いが食品に移って芳香剤自体の臭いによる被害が出る恐れがあるなどの欠点を持っている（例えば、(3) 西田耕之助，平凡社「大百科事典」1 巻，p 136（1984））。

チタニアに光を照射すると、強い還元作用を持つ電子と強い酸化作用を持つ正孔が生成し、接触してくる分子種を酸化還元作用により分解する。チタニアのこのような作用、すなわち、光触媒作用を利用すること



によって、水中に溶解している有機溶剤、農薬や界面活性剤などの環境汚染物質、空気中の有害物質や悪臭などの分解・除去を行うことができる。この方法は、チタニアと光を利用するだけで繰り返し使用でき、その反応生成物は無害な炭酸ガスなどであり、微生物を用いる生物処理などの方法に比べて、温度、pH、ガス雰囲気、毒性などの反応条件の制約が少なく、しかも、生物処理などの方法では処理しにくい有機ハロゲン化合物のようなものでも容易に分解・除去できるという長所を持っている。

しかし、これまで行われてきたチタニアからなる光触媒物質であるチタニア光触媒による有機物の分解・除去の研究では、光触媒として、チタニアが粉末状で用いられていた（例えば、(4) A. L. Pruden and D. F. Ollis, *Journal of Catalysis*, Vol.82, 404 (1983)、(5) H. Hidaka, H. Jou, K. Nohara, J. Zhao, *Chemosphere*, Vol.25, 1589 (1992)、(6) 久永輝明、原田賢二、田中啓一、工業用水、第379号、12 (1990) )。そのために、その取扱いや使用方法が難しく、実用化が困難であるという問題があった。そこで、該チタニア光触媒を担体となる活性炭などにコートし、担持させることが試みられたが、その強力な光触媒作用によって有害有機物や環境汚染物質のみならず、担体である該活性炭も分解してしまうため、繰り返しの使用や長期間の使用が不可能であった。また、該チタニア光触媒と該活性炭とを混合したものも開発されているが、その場合には、該チタニア光触媒と該活性炭とが近接していないことから、該活性炭が吸着した物質を該チタニア光触媒が分解することができないため、その性能は低いものであった。

## 25 発明の開示

このような状況の中で、本発明者は、上記従来技術に鑑みて、安全性

、簡便性に優れ、しかも顕著なクリーニング効果が得られる新しいクリーニング剤及びクリーニング方法を確立することを目標として鋭意研究を積み重ねた結果、酸素欠陥型酸化チタン $TiO_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、チタンオキシナイトライド $TiO_x N_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、及びチタニアシリカ複合体 $TiO_x - SiO_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ ) の内から選ばれた一種以上、又はそれらの表面をセラミックスで部分的に被覆してなる被覆成分と、増粘剤及び酸化剤を有効成分として併用することによって所期の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

10 すなわち、本発明の第1の態様は、安全性、簡便性に優れ、太陽光などの光エネルギーを利用することで顕著なクリーニング効果が得られる新しいクリーニング方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、上記クリーニング方法に使用する新規なクリーニング剤を提供することを目的とするものである。

15 また、本発明の第2の態様は、上記の点に鑑みて新たに開発されたものであって、紫外線だけでなく可視光の照射によって、菌の繁殖を抑制するだけでなく、それを分解・無害化して除去し、抗菌を効果的、かつ経済的に安全に行うことができ、しかも、基材の有機物を分解せず、繰り返し使用のできる、耐久性の面からも優れた特性を有する、安全で省エネで長期間使用できる新規抗菌材料及びそれを用いた抗菌製品を提供

20 することを目的とするものである。

本発明者は、この目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、酸素欠陥型酸化チタン $TiO_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、チタンオキシナイトライド $TiO_x N_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、チタニア

25 シリカ複合体 $TiO_x - SiO_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ )、又は金属イオンドーパの酸化チタンの表面を、光に不活性なセラミックスで部分的に被

覆することによって製造された抗菌材料が、紫外線のみならず、可視光線の照射によっても効率良く酸化還元作用を発揮して、菌の繁殖を効率良く抑制あるいは分解除去し、しかも、基材を光に不活性なセラミックスで部分的に被覆することにより、基材の分解が生じにくく、長期間その効果を持続させることができることを見い出し、また、それを用いた抗菌製品が同様に基材の分解が生じにくく、長期間抗菌効果を持続させることができることを見い出し、本発明を完成するに至った。

また、本発明の第3の態様は、上記の点に鑑みて新たに開発されたものであって、悪臭の除去や、空気中の有害物質又は汚れの分解除去、水処理や抗菌や抗かび等、環境の浄化を効果的、かつ経済的で安全に行うことができ、しかも、有機繊維やプラスチック等の媒体に練り込み等により添加して使用した場合でも、媒体の劣化を生ずることなく耐久性の面からも優れた特性を有する環境材料を簡便で迅速かつ省エネルギーで製造する方法を提供することを目的とするものである。

本発明者は、上記の目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、疑似体液を使用することなく、カルシウムイオン、リン酸イオン及び／又はリン酸水素イオンを含む水溶液を使用し、その中に酸化チタンからなる表面を持つ基材を浸漬し、マイクロ波を照射することによって、この基材の表面にリン酸カルシウムを担持した環境材料を迅速に製造できることを見出し、本発明に至ったものである。

更に、本発明の第4の態様は、上記の点に鑑みて、新たに開発されたものであって、担体の多孔質材料を分解せず、繰り返しの使用ができる、高耐久性で、かつ悪臭や空気中の有害物質を吸着するだけでなく、これらを分解・無害化して除去し、環境の浄化を効果的、かつ経済的に、安全に行うことができる優れた特性を有する新規機能性吸着剤及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

次に、本発明について更に詳細に説明する。

上記目的を達成するための、本発明の第1の態様は、特定の成分から成るクリーニング剤を使用し、主として光触媒による酸化・還元作用を利用し、汚れに対する高いクリーニング効果を達成するものである。本発明で使用する薬剤及び手段は、基本的には、酸素欠陥型酸化チタン $TiO_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、チタンオキシナイトライド $TiO_x N_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、及びチタニアシリカ複合体 $TiO_x - SiO_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ )の内から選ばれた一種以上、又はそれらの表面をセラミックスで部分的に被覆してなる被覆成分と、増粘剤及び酸化剤と、光で足りるものであり、安全性、作業の簡易性に優れ、そのクリーニング効果は顕著である。

本発明のクリーニング剤は、一つの好適な態様として、酸素欠陥型酸化チタン $TiO_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、チタンオキシナイトライド $TiO_x N_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、及びチタニアシリカ複合体 $TiO_x - SiO_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ )の内から選ばれた少なくとも一種の粉末、又はそれらの表面をセラミックスで部分的に被覆してなる被覆成分と、増粘剤及び酸化剤の溶液ないしペーストから構成される。ここで、上記セラミックスとは、例えば、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタン酸ジルコニウム、マグネシア、カルシア、リン酸カルシウム（アパタイト）、リン酸チタン、酸化鉄、フェライト、石膏、非晶質のチタニア及びこれらと同効のものを意味する。また、酸素欠陥型酸化チタン $TiO_x$  ( $1.5 < x < 2$ )は、二酸化チタンを部分的に還元したものであり、チタンオキシナイトライド $TiO_x N_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )は、二酸化チタンをアンモニアなどで部分的に窒化する方法や、窒化チタンを部分的に酸化する方法により調製される。ダイヤモンド様炭

素は、メタンやアルコールと水素からCVDなどの方法により調製され、チタニアシリカ複合体 $TiO_x-SiO_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ ) は、シリカゲルに酸化チタンを担持する方法や、酸化チタンにシリカを担持する方法により調製される。本発明において、これらの調製方法は、特に  
5、限定されるものではない。なお、本発明記載のダイヤモンド様炭素には金属イオンなどをドーブしたものも含まれる。

これらの成分は、その構成元素から分かるように、無毒で安全な物質であり、それらの形状としては、例えば、粒子径約4~100nmの微粒子、又はそれを主体とするものが好適なものとして例示されるが、こ  
10 れらに限らず、例えば、薄片状など、その形態、性状を問わず同様に使用することができる。この場合、粒子径の小さいものは、高活性が期待できること、付着させる量が少なくて済むこと、使用量を低減できること、透明な溶液ないしペーストを調製できること等の利点があり、しかも塗布膜が薄くでき、溶液ないしペーストの中まで光が通るので高いク  
15 リーニング効果が得られることから、特に、望ましい。また、増粘剤としては、スメクタイト、ペントナイト、モンモリロナイト、ケイ酸マグネシウムアルミニウム、ヘクトライト、酸性白土、粘土などの無機層状化合物が安全無毒の点で好ましい。更に、増粘剤として、リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、トリポリリン酸、ヘキサメタリン酸、ウルトラリン酸、酢酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、ギ酸、グルコン酸、ケイ酸  
20 、コハク酸、シュウ酸、ソルビン酸、アルミン酸、塩酸、硫酸、硝酸、炭酸、乳酸、葉酸、酪酸、アルギン酸、カルボン酸、アクリル酸、ポリアクリル酸、ケイ酸、ホウ酸などの酸、又はナトリウム塩やカリウム塩、アルミニウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩、カルシウム塩な  
25 どのそれらの塩、でんぷん、カゼイン、デキストリン、アラビアゴム、糖蜜、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルア

用いればよく、特に限定されるものではない。この際、例えば、本発明のクリーニング剤を、布、紙、ガラスクロス、セラミックペーパー、有機ゲル、無機ゲルなどに含浸し、それを対象物の表面に付着させ、光を照射してもよい。その他、上記クリーニング剤を適当な担体に保持して

- 5 これを対象物に装着し、付着させる方法など、適宜の方法、手段を利用することができる。本発明のクリーニング剤は、上記成分を有効成分として併用したことを特徴とするものであって、例えば、これらの成分を配合した溶液剤ないしペースト剤の形態で 사용할 ことが可能であり、また、これらの成分を別体として適宜組合わせた形態で使用する ことも可能であり、その形態は、特に制限されるものではない。

- 上記クリーニング剤による対象物のクリーニングは、例えば、上記クリーニング剤を対象物の表面に塗布し、光を照射することにより実施される。本発明で用いられる光としては、太陽光でも電灯などの人工光であつてもよく、人工光源としては、一般に、光触媒に用いられる殺菌灯、水銀ランプ、ブラックライト、UVランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプだけでなく、蛍光灯、白熱灯、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、LED（発光ダイオード）、半導体レーザー、蛍光塗料や蓄光材料やブラウン管の発する光など、これまで可視光の割合が多くて使用されなかった様々なものを使用することができる。照射する光
- 15 は、光触媒作用による活性酸素の発生及びその酸化作用の点から、紫外線などのエネルギーの大きな短波長の光を多く含む光が望ましいが、紫外線は、人体に炎症やガンを引き起こし有害であるため、安全性の面から可視光が好ましい。本発明のクリーニング剤の塗布及び光照射の回数は、汚れの軽度及び重度の程度に応じて適宜調整すればよい。上記溶液
- 20 ないしペーストの塗布等の付着操作の間隔及び頻度は、汚れの状態に応じて適宜設定すればよい。本発明のクリーニング方法は、有機物の汚れ
- 25

や有機物をバインダーとして付着した汚れの双方に有効であり、それらを安全、かつ簡便にクリーニングする上で顕著な効果を発揮する。

本発明のクリーニング剤の主たる作用は、光触媒作用である。酸素欠陥型酸化チタン  $TiO_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、チタンオキシナイトライド  $TiO_x N_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、チタニアシリカ複合体  $TiO_x - SiO_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ ) に光を照射すると、電子と正孔を生じ、その正孔が水酸イオンなどと反応して活性酸素が生じる。この活性酸素は、オゾンよりもはるかに強力な酸化力を持ち、ほぼすべての有機物を炭酸ガスにまで酸化分解することができ、これによって、汚れを分解して除去することができる。この際、光を照射し続けると、電子が蓄積し、蓄積された電子が正孔と結合してしまうため、酸化分解反応が止まってしまいが、本発明のクリーニング剤の中の酸化剤がこの電子と反応して除去するため、連続的に効率良く酸化分解反応を進めることができる。また、クリーニング剤が透明で、酸化剤が添加されているため、対象物とクリーニング剤との界面に容易に活性酸素を生じ、対象物の表面の汚れを効率良く酸化分解することができる。

また、本発明のクリーニング剤の中の増粘剤は、建物の壁のように垂直の対象物の表面に長時間クリーニング剤を保持できるとともに、酸化剤を長時間保持できるため、本発明のクリーニング剤は、連続的に効率良く酸化分解反応を進めることができる。更に、酸素欠陥型酸化チタン  $TiO_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、チタンオキシナイトライド  $TiO_x N_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、チタニアシリカ複合体  $TiO_x - SiO_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ ) は、紫外線だけでなく、可視光の照射により容易に強力な酸化力を有する活性酸素を生じるため、波長 380 nm 以下の紫外線しか利用できない二酸化チタン光触媒などと異なり、太陽光や電灯の利用効率に優れ、危険な紫外光を使用しなくても効率良

ルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、酢酸ビニルエマルション、イソブチルマレイン酸共重合体、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、フuran樹脂、ウレタン樹脂、クマロン樹脂、尿素樹脂などのポリマー、シリカやアルミナなどの金属酸化物の超微粒子、エチルシリケート、ジルコニウムアセテート、アルミニウムイソプロポキシド、チタンイソプロポキシド、ペルオキシチタン酸などの有機金属や金属錯体などが挙げられ、このうちから1種あるいは2種以上が選ばれて使用される。酸化剤としては、酸素、オゾン、過酸化水素、過酸化カルシウム、過酸化マグネシウム、過酸化ナトリウム、過酸化カルシウムなどの過酸化物が好適なものとして例示され、過酸化水素や過酸化物は、5 %以下の低濃度で十分であり、安全に使用することができる。

上記成分の量比は、例えば、汚れが軽度のものと重度のもので、適宜、変更、調節することが可能であり、それにより、状況に応じた製品を揃えることができる。本発明のクリーニング剤は、通常、酸素欠陥型酸化チタン $TiO_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、チタンオキシナイトライド $TiO_xN_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、及びチタニアシリカ複合体 $TiO_x-SiO_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ )の内から選ばれた少なくとも一種の粉末、又はそれらの表面をセラミックスで部分的に被覆してなる被覆成分と、増粘剤及び酸化剤を水に配合し、練合、分散することにより、均一な透明溶液、あるいはペーストの形態にして用いられるが、これらに限らず、これらと同様にして調製されたものであれば同様に使用することが可能であり、それらは、本発明の範囲に含まれる。

本発明において、溶液ないしペーストとは、上記のような意味を有するものとして定義される。この場合、上記成分の配合、練合、分散などのクリーニング剤の調製手段、装置、及びクリーニング剤を付着させる手段などは、例えば、塗布や吹き付け、コーティングなど適宜の手段を



く汚れを分解して除去することができる。なお、酸素欠陥型酸化チタン  $TiO_x$  ( $1.5 < x < 2$ ) や、チタニアシリカ複合体  $TiO_x - SiO_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ ) で  $x$  が 1.5 以下のものでは、光触媒作用を示さない。

- 5 次に、本発明の第2の態様において、抗菌材料は、酸素欠陥型酸化チタン  $TiO_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、チタンオキシナイトライド  $TiO_x N_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、チタニアシリカ複合体  $TiO_x - SiO_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ )、又は金属イオンドープの酸化チタンからなる基材の表面を、光に不活性なセラミックスで部分的に被覆
- 10 したものである。ここで、酸素欠陥型酸化チタン  $TiO_x$  ( $1.5 < x < 2$ ) は、酸化チタンを部分的に還元したものである。チタンオキシナイトライド  $TiO_x N_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ ) は、酸化チタンをアンモニアなどで部分的に窒化する方法、窒化チタンを部分的に酸化する方法等により調製される。ダイヤモンド様炭素は、メタンやアルコールと水素から CVD などの方法により調製される。チタニアシリカ複合体  $TiO_x - SiO_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ ) は、シリカゲルなどの  $SiO_2$  を含む多孔体に有機チタン化合物を含浸し、焼成する方法などにより酸化チタンを担持することによって調製される。これらは、安全な物質であり、それらの形状としては、例えば、粒子径約  $1 \sim 10 \mu m$ 、より好ましくは
- 20  $4 nm \sim 100 nm$  の微粒子又はそれを主体とするものが好適なものとして用いられるが、これらに限らず、薄片状、鱗片状など、その形態、性状を問わず同様に使用することができる。この場合、粒子径の小さなものは、高活性が期待できること、使用量を低減できること、透明な溶液、ペースト、塗料を調製できること等の利点があり、当該溶液、ペースト、塗料の中まで光が通るので、高い抗菌効果が得られることから、
- 25 特に、望ましい。

また、原料の酸化チタンの結晶形は、光触媒として高性能である点で、アナターゼやブルッカイトであることが好ましい。ルチル、非晶質（アモルファス）のものは光触媒としての活性が低いため、あまり好ましくない。更に、本発明の抗菌材料の表面に、白金やロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、亜鉛などの金属の1種以上が担持されたものは、それによって、化学物質の酸化分解速度が更に大きくなり、光触媒作用も大きくなるので好ましい。

本発明に用いられる光に不活性なセラミックスとしては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタン酸ジルコニウム、マグネシア、カルシア、リン酸カルシウム、リン酸チタン、酸化鉄、フェライト、石膏、非晶質のチタニアなどの1種以上が例示されるが、これらと同効のものであれば同様に使用することができる。

酸素欠陥型酸化チタン $TiO_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、チタンオキシナイトライド $TiO_x N_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、チタニアシリカ複合体 $TiO_x - SiO_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ )、又は金属イオンドープの酸化チタンなどの基材の表面への光に不活性なセラミックスによる部分的な被覆は、例えば、金属アルコキシドや有機金属をそれらの基材の表面で加水分解させ、焼成することによって光に不活性なセラミックスを基材表面に島状に生成させる方法、セラミックス前駆体のゾルに有機物を溶解しておき、それを基材表面にコートして焼成することによって孔の空いたセラミックス膜で覆う方法、セラミックスの構成成分を含んだ溶液に基材を浸漬することによって光に不活性なセラミックスを基材表面に島状に生成させる方法、などにより行うことができるが、本発明において、これらの被覆方法については特に制限されない。

こうして得られる本発明による抗菌材料は、酸素欠陥型酸化チタン $TiO_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、チタンオキシナイトライド $TiO_x N_{2-x}$

( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、チタニアシリカ複合体  $TiO_x - SiO_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ )、又は金属イオンドープの酸化チタンなどの基材の表面が、光に不活性なセラミックスによって島状に被覆されたり、チタニア粒子表面が穴のあいた光触媒として不活性なセラミックス膜によって覆われたりして、部分的に被覆されており、基材が部分的に露出した状態となっている。そのため、接触してきた菌を、蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、UVランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプなどの人工光や太陽光の照射によって基材に生成した電子と正孔の酸化還元作用によって、殺菌し、迅速に、連続的、かつ効果的に分解・除去することができる。そして、上記抗菌材料は、光を照射するだけで菌を分解するため、繰り返し使用でき、低コスト・省エネルギー的で、かつメンテナンスフリーで長期間使用することができる。また、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタン酸ジルコニウム、マグネシア、カルシア、リン酸カルシウム、リン酸チタン、酸化鉄、フェライト、石膏、非晶質のチタニアの1種以上から成る光に不活性なセラミックスは、吸着作用があり、該作用によって菌を効率良く吸着することができる。その上、その表面に白金あるいはロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛などの金属の1種以上を担持したものをを用いた場合には、その触媒作用により、抗菌・抗かび効果が一層増大する。

本発明による抗菌液及び抗菌製品は、こうして得られた抗菌材料を、水などに分散したり、製品に練り込んだり、塗料にして塗布したり、水や溶媒に分散して物品に吹き付けたり、ディップコートしたりして製造される。製品の基材が有機物であっても、それと接触している部分が光触媒として不活性なセラミックスであるため、基材の分解が生じにくく、長期間その抗菌効果を持続させることができる。

本発明による抗菌液は、上記抗菌材料を水などに分散したものであり、調理場、病院、作業場、家屋などの床や壁に塗布したり、絨毯やカーペット、皮膚などに塗布して使用する。この抗菌液は、雑菌や大腸菌などを安全に効率良く殺菌することができ、院内感染や食中毒の防止などに利用することができる。

本発明による抗菌製品としては、抗菌浴用剤、抗菌繊維製品、抗菌人工植物、抗菌プラスチック製品、抗菌紙製品、抗菌塗料、及び抗菌木・竹製品が挙げられる。また、船底・漁網防汚塗料、水処理用充填剤、農ビフィルム、防草シート、包装資材等、適宜の製品が例示される。

- 10 本発明による抗菌浴用剤は、上記抗菌材料を含有する浴用剤であり、上記抗菌材料の微粒子を水に分散させたり、更に、無機層状化合物などの増粘剤や香料などを加えることにより製造される。これを風呂の水に添加し、分散して使用することにより、風呂の水の中の雑菌やレジオネラ菌を安全に効率良く殺菌することができる。また、ボディシャンプー
- 15 などに添加して使用することもできる。

- 本発明による抗菌繊維製品は、本発明の抗菌材料を、繊維製品に塗布、練り混みなどによって担持したものであり、繊維製品としては、毛、絹、綿、麻などの天然繊維、レーヨン、アセテートなどの再生繊維、ナイロン、アクリル、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、
- 20 ポリ塩化ビニルなどの合成繊維、アラミドなどの耐熱性繊維の単独あるいは混紡繊維からなる織布、編布、不織布、また、シリコン系撥水剤、パーフルオロアキルアクリレートなどのフッ素撥水剤、ジルコニウム塩系撥水剤、エチレン尿素系撥水剤で処理された布帛、必要に応じて耐久性を向上させるためにエチレンイミン系、エポキシ系、メラミン系等の
- 25 架橋剤を併用している撥水加工された布帛 ポリアミドとポリエステルのフィブリル化型複合繊維等からなる擬革、織布、不織布、編布等の基

材にポリウレタン接着剤を介してポリウレタン樹脂層が形成されてなる合成皮革、傘、テント、バッグ、カーテン、壁紙等のインテリア製品、テント、テーブルクロス等日用品、食品包装材、育苗シート、シーツ、タオル、マスク、壁布、カーテン、テーブルクロス、寝間着、背広、ス  
5 ツ、オーバーなどがあり、雑菌や大腸菌などを安全に効率良く殺菌することができる、長期間使用できる。

本発明による抗菌人工植物は、上記抗菌材料を人工の造花や観葉植物、水草、海草などに練り込んだりコートしたものであり、雑菌や大腸菌などを安全に効率良く殺菌することができ、長期間使用できる。

10 本発明による抗菌プラスチック製品は、本発明の抗菌材料をプラスチック製品に、塗布、練り混みなどによって担持したものであり、プラスチックの材質としては、ポリエチレンやナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート、  
15 シリコン樹脂、ポリビニルアルコール、ビニルアセタール樹脂、ポリアセテート、ABS樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロース、セルロース誘導体、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリスチレン、尿素樹脂、フッ素樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂、セルロイド、キチン、デンプンシート、ポリアクリル酸エステル、  
20 ポリメチルタクリレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデンなどの、さまざまなプラスチックあるいはフッ化エチレンープロピレン共重合樹脂、フッ化エチレンーエチレン共重合体、それらの共重合体などが挙げられる。本発明による抗菌プラスチック製品とし  
ては、容器や乗り物などのボディー、レンズ、めがねのつる、バッグ、  
25 ケーブル、ホース、文房具、テレビ、冷蔵庫、洗濯機、掃除機、扇風機、ラジオ、ラジカセ、ステレオ、照明灯、コンピューターなど、種々の

電気製品のケースや部品、家具、建材、クレジットカードなどのカード類、熱線反射フィルムや紫外線カットフィルム、破損防止フィルム、パソコンディスプレイ保護フィルター、合成木材など、様々なものがあり、雑菌や大腸菌などを安全に効率良く殺菌することができ、ぬめりや汚れも防ぐことができ、長期間使用できる。

本発明による抗菌紙製品は、本発明の抗菌材料を、紙製品に塗布、コート、漉き込みなどによって担持したものであり、壁紙、電灯のかさ、襖、障子、ノートや半紙、懐紙、各種の用紙など、様々なものがあり、雑菌や大腸菌などを安全に効率良く殺菌することができ、変色を防ぐこともでき、長期間使用できる。

本発明による抗菌塗料は、上記抗菌材料を塗料やインク、コーティング液に混ぜたり分散したりしたものであり、雑菌や大腸菌などを安全に効率良く殺菌することができ、腐食や汚れも防ぐことができ、長期間使用できる。

本発明による抗菌木・竹製品は、上記抗菌材料を、材木や柱、家屋、箆、樽、船舶、建材などの木・竹製品に塗布、含浸などによって担持したものであり、壁、天井板、柱等の建築用材、プリント合板、家具、木工品、インテリア材及び内装材等があり、雑菌や大腸菌などを安全に効率良く殺菌することができ、腐食や汚れも防ぐことができ、長期間使用できる。

次に、本発明の第3の態様において、酸化チタンからなる表面を持つ基材は、酸化チタンそのもの或いは基材に酸化チタンを担持したもの等の表面に酸化チタンを含有するものであり、それに用いられる基材としては、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、ゼオライト、粘土焼結体、ガラス、セラミックス、金属、プラスチック等の種々のものが挙げられるが、光を透過するという点で、シリカゲルやガラスが特に好ましい

。また、ケイ素やチタンを含有しているものが望ましく、酸化チタンのみから成るものでも良い。本発明に用いられる基材の形状は、粒状、板状、円筒状、角柱状、円錐状、球状、瓢箪状、ラグビーボール状等、どのような形状であっても良い。また、その大きさは、どのような大きさでも良いが、有機繊維やプラスチック等に練り込むことを考える場合は、サブミクロンの小さな粒子が好ましい。

上記基材表面への酸化チタンの担持は、蒸着、PVD、CVD、スパッタリング、ゾルゲル法等による酸化チタンゾルのコーティング、超微粒子の酸化チタンの固着等、種々の方法によって行うことができる。

10 本発明に用いられる酸化チタンとしては、二酸化チタンだけでなく、チタンと酸素が不定比の酸化チタン、酸素欠陥型の二酸化チタン、部分的に酸素を窒化した二酸化チタン、金属イオンをドーピングした酸化チタン等が好適なものとして例示される。酸化チタンの結晶形は、光触媒として高性能である点で、アナターゼであることが好ましい。ルチルやブル  
15 ッカイト、非晶質（アモルファス）のものは、光触媒としての活性が低いため、好ましくない。また、酸化チタンの表面に、白金やロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、亜鉛等の金属が担持されたものでも良く、それによって、化学物質の酸化分解速度が更に大きくなり、殺菌、殺藻作用も大きくなる。

20 本発明に用いられる、表面が酸化チタンで覆われている基材を浸漬するための水溶液は、カルシウムイオン、リン酸イオン又はリン酸水素イオンを含む水溶液であり、塩化カルシウム等のカルシウム塩や、リン酸、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸水素ナトリウム等のリン酸塩を水に溶解して調製されるが、水溶性の塩だ  
25 けでなく、石膏等水にあまり溶けない塩や、貝殻、カルシウムやリンを含む廃棄物等も利用できる。こういったカルシウムやリンを含む物質を

水溶液に添加しておく、カルシウムやリンが水溶液に補充されていくし、廃棄物の有効利用にもなる。また、水溶液には、カルシウムイオン、リン酸イオン、リン酸水素イオン以外の陽イオン、陰イオンが含有されていても良い。

- 5      本発明に用いられる水溶液中のカルシウムイオンの濃度は0.5～100 mM、リン酸イオン及び／又はリン酸水素イオンの濃度は1～50 mMであることが望ましく、これより濃度が高いと、生成するリン酸カルシウムの強度が低くなり、脆くなってしまう可能性がある。

- 10      基材を浸漬する水溶液の温度は、マイクロ波によって容易に昇温され、温度が高い方がリン酸カルシウムの生成速度が大きくなる。また、基材を浸漬する溶液のpHは、6から9、特に7から7.5が好ましい。pHが、6以下か、9以上になると、リン酸カルシウムが生成しにくくなる。

- 15      本発明に用いられるマイクロ波の周波数に制限はなく、30 GHzや90 GHz等でも良いが、電波法による規制から家庭用の電子レンジに使用されている2.45 GHzが最も利用しやすい。マイクロ波の照射時間は、数分間から数時間で十分である。

- 20      前記基材を、カルシウムイオン、リン酸イオン及び／又はリン酸水素イオンを含む水溶液に浸漬し、マイクロ波を照射した後、電気炉、ガス炉などにより40～600℃で乾燥する。

本発明において、環境材料とは、悪臭の除去や空気中の有害物質又は汚れの分解・除去、廃水処理や浄化処理、或いは水の殺菌、殺藻等のいわゆる環境浄化機能を有する環境浄化材料を意味するものとして定義される。

- 25      また、上記環境材料を、有機繊維、プラスチック等の媒体に練り込んで使用した場合、これらの有機繊維、プラスチック等と接触している部



分が光触媒として不活性なリン酸カルシウムであるため、上記有機繊維、プラスチック等の分解を生じることなく、悪臭や $\text{NO}_x$ 等の空気中の有害物質、或いは水中に溶解している有機溶剤や農薬等の、環境を汚染している有機化合物を吸着し、これらは、蛍光灯、白熱灯、ブラック  
5 ライト、UVランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ等からの人工光や太陽光の照射によって酸化チタンに生成した電子と正孔の酸化還元作用によって迅速に、かつ連続的に分解・除去することができる。

本発明による環境材料は、ポリエチレンやナイロン、ポリ塩化ビニル  
10 、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール、ビニルアセタール樹脂、ポリアセテート、ABS樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロース、セルロース誘導体、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリ  
15 スチン、尿素樹脂、フッ素樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂、セルロイド、キチン、デンプンシート等の、あるゆる種類の有機繊維、プラスチック或いはそれらの共重合体に添加して使用することが可能である。

本発明の方法により、酸化チタンからなる表面を持つ基材を、カルシウムイオン、リン酸イオン及び／又はリン酸水素イオンを含む水溶液の  
20 中に浸漬し、マイクロ波を照射すると、マイクロ波の加熱作用、攪拌作用等の作用効果により、基材の表面に水酸アパタイト、炭酸アパタイト、フッ化アパタイト等のリン酸カルシウムが従来の約100分の1の短時間で生成し、これにより、高性能の環境材料を迅速に、かつ省エネルギーで製造することができる。  
25

本発明の環境浄化製品として、繊維製品、プラスチック製品、紙製

品、陶磁器製品、ガラス製品、コンクリート製品、革製品、塗料、インク、木・竹製品、造花、人工観葉植物、インテリア製品、アクセサリ、電気製品、シート類、バッグ類などが挙げられる。

次に、本発明の第4の態様において、チタニア粒子としては、チタンと酸素とが化学量論比のチタニアだけでなく、該チタンと酸素とが不定比のチタニア、酸素欠陥型のチタニア、部分的に酸素を窒化したチタニア、金属イオンをドーブしたチタニアなどが好適に用いられる。チタニアの結晶形は、光触媒として高性能である点でアナターゼやブルッカイトであることが好ましく、ルチル又は非晶質（アモルファス）のものは、光触媒としての活性が低いため、好ましくない。また、チタニアの表面に、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、亜鉛などの金属が担持されたものは好適であり、それによって、化学物質の酸化還元分解速度が更に大きくなり、光触媒作用も大きくなる利点がある。

本発明で用いられる光に不活性なセラミックスとしては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタン酸ジルコニウム、マグネシア、カルシア、リン酸カルシウム、リン酸チタン、酸化鉄、フェライト、石膏、非晶質のチタニアなどが好適なものとして例示されるが、これらと同効のものであれば同様に使用することができる。本発明において、光に不活性なセラミックスとは、活性が低く実質的に光触媒として不活性のものを含むものとして定義される。

本発明で用いられる多孔質材料としては、活性炭、発泡プラスチック、ガラス繊維成形体、合成繊維成形体、FRP成形体、プラスチック－無機複合成形体、繊維成形体、活性アルミナ、ゼオライト、ガラス多孔体、金属多孔体、セラミックス多孔体、粘土成形体、無機層状化合物成形体などが好適なものとして例示されるが、これらと同効のものであれば同様に使用することができる。該ガラス多孔体、金属多孔体、セ

ラミックス多孔体、粘土成形体、無機層状化合物成形体などは、有機バインダーを用いて成形したものでよい。

本発明の機能性吸着剤は、チタニア粒子の表面を、光に不活性なセラミックスで部分的に被覆してなる被覆チタニア粒子を、溶媒に分散した後、それを多孔質材料に浸漬せしめる方法、多孔質材料に該被覆チタニア粒子を吹き付ける方法などにより、それを多孔質材料にコートし、乾燥することによって製造される。

ここで、部分的に被覆してとは、チタニア粒子表面を光に不活性なセラミックスによって島状に被覆したり、チタニア粒子表面を穴のあいた光に不活性なセラミックス膜によって完全に覆ったりしたもので、チタニアが光に不活性なセラミックス膜によって完全に覆われているのではなく、部分的に露出した状態となっていることを意味している。

こうして得られた本発明の機能性吸着剤は、多孔質材料に被覆チタニア粒子が担持されており、例えば、チタニア粒子の表面が光に不活性なセラミックスによって島状に被覆されたり、チタニア粒子の表面が穴のあいた光触媒として不活性なセラミックス膜によって覆われたりして、部分的に被覆されており、担体と物質が隔離されてチタニアが部分的に露出した状態となっている。そのため、蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、UVランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプなどからの人工光、又は太陽光を上記チタニアに照射すると、チタニアに生成した電子と正孔の酸化還元作用によって、担体である多孔質材料に吸着された悪臭や $\text{NO}_x$ などの空気中の有害物質あるいは水中に溶解している有機溶剤や農薬などの環境を汚染している有機化合物は、迅速に、かつ連続的に分解・除去され、また、抗菌・抗かびも同様に分解・除去される。また、多孔質材料として活性炭を使用した場合、鮮やかな青色に呈色した機能性吸着剤が得られ、吸着性、光触媒活

性及び装飾性に優れた機能性吸着剤として利用できる。本発明は、この青色の活性炭からなる機能性吸着剤を包含する。

本発明の環境浄化製品として、繊維製品、プラスチック製品、紙製品、陶磁器製品、ガラス製品、コンクリート製品、革製品、塗料、インク、木・竹製品、造花、人工観葉植物、インテリア製品、アクセサリー、電気製品、シート類、バッグ類などが挙げられる。

通常吸着剤の場合、物質を吸着して飽和してしまうと、それ以上物質を吸着できなくなるが、本発明による機能性吸着剤は、光を照射するだけで、吸着した物質を分解するため、繰り返し使用でき、低コスト・省エネルギー的で、かつメンテナンスフリーで長期間使用できる利点を有する。そして、上記吸着剤は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタン酸ジルコニウム、マグネシア、カルシア、リン酸カルシウム、リン酸チタン、酸化鉄、フェライト、石膏、非晶質（アモルファス）のチタニアなどの光に不活性なセラミックスの吸着作用によって環境を汚染している有機化合物を効率良く吸着することができる。更に、チタニア粒子の表面に、白金あるいはロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛などの金属を担持したものをを用いた場合には、その触媒作用により、有機化合物の分解・除去効果や抗菌・抗かび効果などの環境浄化効果が一層増大する。更に、多孔質材料が有機物の場合でも、該有機物と接触している部分が光に不活性なセラミックスであるため、多孔質材料の分解が生じにくく、長期間その効果を持続させることができる、という利点がある。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の第1の態様の実施例を示す。

実施例1

粒子径 20 nm のダイヤモンド様炭素 0.8 g と、モンモリロナイト 1 g を、5 % 過酸化水素水 100 ml に添加し、練合、分散させて溶液を調製した。これを自動車の排気ガスを吹き付けて汚した煉瓦の表面にスプレーし、2 日間太陽光に晒した。その結果、黒い汚れが分解されて  
5 きれいになった。増粘剤であるモンモリロナイトを使用しない場合には、溶液が煉瓦に染み込んでしまい、うまくクリーニングできなかった。また、酸化剤である過酸化水素を使用しない場合には、クリーニング効果が見られなかった。

## 10 実施例 2

粒子径 40 nm のチタンオキシナイトライド 0.5 g と、ベントナイト 0.2 g と、過酸化カリウム 1 g を、水 50 ml に添加し、練合、分散させてペーストを調製した。これを、かびで汚れた風呂場のタイルに塗布し、蛍光灯の光を当て 1 晩放置した。これを 3 回繰り返した結果、  
15 かびの汚れが分解されてきれいになった。増粘剤であるベントナイトを使用しない場合には、ペーストがたれてしまい、うまくクリーニングできなかった。また、酸化剤である過酸化カリウムを使用しない場合には、クリーニング効果が見られなかった。

## 20 実施例 3

粒子径 800 nm のチタニアシリカ複合体 0.2 g と、スメクタイト 0.2 g を、オゾン水 10 ml に添加し、練合、分散させてペーストを調製した。これを、汚れた入れ歯に塗布し、100 W の白熱灯の光を当てた。その結果、入れ歯の汚れが分解されてきれいになり、いやな臭い  
25 もなくなった。増粘剤であるスメクタイトを使用しない場合には、ペーストがたれてしまい、うまくクリーニングできなかった。また、酸化剤

であるオゾン水を使用しない場合には、クリーニング効果が見られなかった。

#### 実施例 4

- 5 (1) 粒子径 30 nm の酸素欠陥型酸化チタン 0.5 g と、ケイ酸マグネシウムアルミニウム 0.5 g を、酸素を十分に溶存させた水 100 ml に添加し、練合、分散させて溶液を調製した。これを、前もって歯垢、歯石、タール等を超音波スケーラーで除去した黄ばんだ歯牙表面に塗布し、集光した可視光を 60 分照射した。そして、15 分おきに新たな
- 10 上記溶液の塗布及び光照射を行い、これを 4 回繰り返した。その結果、黄ばみが分解されて純白になった。増粘剤であるケイ酸マグネシウムアルミニウムを使用しない場合には、溶液がたれてしまい、うまくクリーニングできなかった。また、酸化剤である酸素を十分に溶存させなかった場合には、クリーニング効果が見られなかった。
- 15 (2) 酸素欠陥型酸化チタンの表面をアパタイトで部分的に被覆した直径 30 nm の粒子 0.2 g にリン酸ナトリウム 0.1 g と 3 % の過酸化水素水 50 ml を添加し、練合、分散させて溶液を調製した。これを、たばこの煙を吹き付けて茶色に変色させた白タイルに吹き付けた後、太陽光に 1 日当て、白色度の指標であるイエローインデックスの変化を測定した。その結果、16 だったイエローインデックスが 6 にまで減少し、
- 20 もとの白タイルと同じ白さに戻った。
- (3) チタンオキシナイトライの表面をシリカで部分的に被覆した直径 50 nm の粒子 0.5 g にピロリン酸 0.1 g とポリビニルアルコール 0.05 g と 4 % の過酸化水素水 100 ml を添加し、練合、分散させて溶液を調製した。これを、たばこの煙を吹き付けて茶色に変色させた
- 25 衛生陶器に塗布した後、太陽光に 1 日当て、白色度の指標であるイエロ

ーインデックスの変化を測定した。その結果、18だったイエローインデックスが7にまで減少し、もともとと同じ白さに戻った。

次に、本発明の第2の態様の実施例を示す。

## 5 実施例 5

### (1) 抗菌材料の調製

1) 粒径約50 nmの酸化チタン微粒子を真空下でプラズマ処理して還元し、酸素欠陥型酸化チタンを作製した。この表面に少量の水蒸気を含ませ、テトラエトキシシランのガスを接触させて加水分解した後、乾燥  
10 することにより、酸素欠陥型酸化チタン表面にシリカ微粒子を島状に生成させて部分的に被覆した抗菌材料を調製した。

2) 粒径約30 nmの酸化チタン微粒子をアンモニア雰囲気下でプラズマ処理して部分的に窒化した後、表面に少量の水蒸気を含ませ、アルミニウムトリイソプロポキシドのガスを接触させて加水分解してから乾燥  
15 することにより、チタンオキシナイトライドの表面にアルミナ微粒子を島状に生成させて部分的に被覆した抗菌材料を調製した。

3) メタノールと水素ガスを用いてCVDによって径約100 nmの薄片状のダイヤモンド様炭素を作製した。この表面に少量の水蒸気を含ませ、ジルコニウムテトラn-ブトキシドのガスを接触させて加水分解し  
20 た後、乾燥することにより、ダイヤモンド様炭素の表面にジルコニア微粒子を島状に生成させて部分的に被覆した抗菌材料を調製した。

4) 粒径約20 nmの酸化チタン微粒子にイオン注入法によりクロムイオンをドーブした酸化チタン微粒子を作製した。そして、チタンテトライソプロポキシド0.1 molを200 mlの無水エタノールで希釈し  
25 、攪拌しながら、ジエタノールアミン0.1 molと水0.1 molを添加し、更に、分子量3000のポリエチレングリコール5 gを添加し

て、透明なゾル液を調製し、この液を少量取り、作製したクロムイオン  
ドープの酸化チタン微粒子を加えた後、300℃で乾燥し、クロムイオ  
ンドープの酸化チタン微粒子の表面に非晶質の穴の空いた酸化チタン膜  
で被覆した。

- 5 5) 粒径約10 μmの粒状シリカゲルにチタンテトラエトキシドを含浸  
した後、600℃で焼成してチタニアシリカ複合体を作製した。これを  
 $\text{Ca}^{2+}$  2.5 mMと $\text{HPO}_4^{2-}$  2.0 mMを含む溶液に浸し、80℃で  
1晩放置することにより、チタニアシリカ複合体の表面に水酸アパタイ  
トを島状に生成させて部分的に被覆した抗菌材料を調製した。

10 (2) 抗菌性能評価試験方法

- 10 cm角のポリエステルの透明板に試料を1 μmの膜厚（乾燥後）に  
なるように塗布し、100℃で乾燥して滅菌後、予め前培養と希釈を行  
って菌濃度を $5 \times 10^5$  個/mlに調節しておいた大腸菌の菌液を0.2 ml  
1 試料上に滴下し、透明フィルムをかぶせインキュベーター内にセッ  
15 トした。蛍光灯（15 W×2本、光源との距離10 cm）の光を照射し  
たものと光照射を全く行わなかったもので各々4個の試料をセットした。  
2時間後に滅菌生理食塩水で試料上の菌を洗い出し、オートクレーブ  
滅菌した95 mm φのシャーレ寒天培地に植え付け、36℃24時間培  
養後大腸菌のコロニー数を計数した。大腸菌の菌液を滴下してインキュ  
20 ベーターに入れるまでの操作を全く同様にした試料を同一の方法によ  
り処理して大腸菌のコロニー数を計数して、その数値を基準にして暗黒  
時と蛍光灯照射時の各試料の所定時間後における生存率を算出した。

(3) サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性  
試験

- 25 J I S K 5 4 0 0 に規定されたサンシャインカーボンアークウェザ  
ーメーターによる促進耐候性試験を、W E L - S U N - H C H 型（スガ



試験機（株）製）を使用して、試験時間 500 時間、ブラックパネル温度 63℃、120 分サイクル、18 分間降雨の条件で行った。試料 3 枚を促進耐候性試験にかけた後に、膨れ、割れ、はがれ、白化の有無及び表面の変化を、促進耐候性試験にかけない原状試験片と目視により比較し、評価した。

上記 1) ～ 5) の抗菌材料について、光照射による抗菌性能評価試験を行った結果、いずれも菌数が 10 以下にまで減少していた。また、サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験を行った結果、いずれも膨れや割れ、はがれ、白化などの表面の変化は見られなかった。これに対して、光触媒の標準試料として最もよく用いられている市販製品（酸化チタン P-25）を用いて同様の試験を行った結果、菌数が 54% 残存し、膨れ、割れ、はがれ、白化が見られた。

#### 実施例 6

本発明による抗菌液を、上記抗菌材料を蒸留水などに分散した調製した。これを用いて、抗菌性能評価試験を行った結果、優れた抗菌性が得られた。また、絨毯やカーペットに塗布して促進耐候性試験を行った結果、いずれも劣化が見られなかった。

#### 20 実施例 7

本発明による抗菌浴用剤を、上記抗菌材料の微粒子を水に分散させ、更に、無機層状化合物を加えて製造した。これを用いて、抗菌性能評価試験を行った結果、優れた抗菌性が得られた。

#### 25 実施例 8

本発明による抗菌繊維製品を、上記抗菌材料を、糸、繊維、織布、不

織布、編布、合成皮革、傘、テント、バッグ、カーテン、壁紙等のインテリア製品、テント、シーツ、タオル、マスク、壁布、カーテン、テーブルクロス等日用品、食品包装材、育苗シート、オーバーシーツ、タオル、マスク、壁布、寝間着、背広、スーツ、オーバーなどの衣類などに  
5 練り込んで作製した。これを用いて、抗菌性能評価試験を行った結果、優れた抗菌性が得られた。また、促進耐候性試験を行った結果、いずれも劣化が見られなかった。コートして作製したものも同様の効果が得られた。

#### 10 実施例 9

本発明による抗菌人工植物を、上記抗菌材料を、造花、観葉植物、水草、海草などに練り込んで作製した。これを用いて、抗菌性能評価試験を行った結果、優れた抗菌性が得られた。また、促進耐候性試験を行った結果、いずれも劣化が見られなかった。また、コートして作製したも  
15 のも同様の効果が得られた。

#### 実施例 10

本発明による抗菌プラスチック製品を、プラスチック容器や乗り物などのポディー、レンズ、めがねのつる、バッグ、ケーブル、ホース  
20 、文房具、テレビ、冷蔵庫、洗濯機、掃除機、扇風機、ラジオ、ラジカセ、ステレオ、照明灯、コンピューター、など種々の電気製品のケースや部品、家具、建材、クレジットカードなどのカード類、熱線反射フィルムや紫外線カットフィルム、破損防止フィルム、パソコンディスプレイ保護フィルター、合成木材などに上記抗菌材料を練り込んで作製し  
25 た。これを用いて、抗菌性能評価試験を行った結果、優れた抗菌性が得られた。また、促進耐候性試験を行った結果、いずれも劣化が見られな

かった。コートして作製したもののも同様の効果が得られた。

#### 実施例 1 1

5 本発明による抗菌紙製品を、壁紙、電灯のかさ、襖、障子、ノートや半紙、懐紙、各種の用紙などに上記抗菌材料を漉き込んで作製した。これを用いて、抗菌性能評価試験を行った結果、優れた抗菌性が得られた。また、促進耐候性試験を行った結果、いずれも劣化が見られなかった。コートして作製したもののも同様の効果が得られた。

#### 10 実施例 1 2

本発明による抗菌塗料は、上記抗菌材料を塗料やインク、コーティング液に分散して作製した。これを用いて、抗菌性能評価試験を行った結果、優れた抗菌性が得られた。また、促進耐候性試験を行った結果、いずれも劣化が見られなかった。

15

#### 実施例 1 3

本発明による抗菌材料を、抗菌木・竹製品を、壁、天井板、柱等の建築用材、プリント合板、家具、木工品、インテリア材及び内装材に染み込ませて作製した。これを用いて、抗菌性能評価試験を行った結果、  
20 優れた抗菌性が得られた。また、促進耐候性試験を行った結果、いずれも劣化が見られなかった。コートして作製したもののも同様の効果が得られた。

次に、本発明の第 3 の態様の実施例を示す。

#### 25 実施例 1 4

チタンテトライソプロポキシドに水と硝酸とを添加して透明な酸化チ

タンゾルを調製し、これを、担体である直径約 1 c m の粒状アルミナに、ディップコーティング法によりコーティングした後、550℃で焼成した。このコーティングと焼成の作業を3回繰り返すことによって、表面が酸化チタン膜で覆われた基材を得た。一方、 $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$  と  $CaCl_2$  を蒸留水に溶解し、塩酸と硫酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを用いてpHを調整し、 $Ca^{2+}$  2.5 mM と  $HPO_4^{2-}$  2.0 mM を含有した pH 7.1 の水溶液を調製し、その中に上記基材を入れ、300 W の出力で 2.45 GHz のマイクロ波を1時間照射することにより、環境材料を調製した。これにより得られた環境材料を分析電子顕微鏡で観察した結果、その表面は島状の水酸アパタイトで覆われていた。マイクロ波を照射しない場合には、環境材料の調製に10日かかった。この環境浄化材料を花瓶の中に水と共に20個入れて蛍光灯を点灯した下で2カ月放置したが、その表面にぬめりは生じず、雑菌や藻も生えてこなかった。これに対し、上記環境浄化材料を入れない場合は、1日で藻がはえてぬめりが生じた。

#### 実施例 15

粒子径 30 nm の二酸化チタン微粒子にプラズマ照射し、酸素欠陥を持つ酸化チタン粒子を調製した。一方、 $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$  と  $CaCl_2$  を蒸留水に溶解し、炭酸水素ナトリウムと水酸化カリウム、硫酸、フッ酸を用いてpHを調整し、 $Ca^{2+}$  10.0 mM と  $F^-$  6.0 mM、 $HCO_3^-$  4.2 mM、 $HPO_4^{2-}$  4.0 mM を含有した pH 7.3 の水溶液を 200 ml 調製し、その中に上記酸化チタン 5 g を入れてよく分散し、500 W の出力で 2.45 GHz のマイクロ波を30分間照射して、環境材料を調製した。これにより得られた環境材料について粉末X線回折装置による分析を行った結果、水酸アパタイトと炭酸アパ

タイト及びフッ化アパタイトの生成が認められた。上記環境浄化材料をポリエステルに練り込み、繊維に紡糸して防臭効果を調べた。即ち、内容積 36 リットルの密閉容器に、上記繊維により織成された 10 cm 角のポリエステルシートを入れ、悪臭物質としてアセトアルデヒド 100 ppm を注射器で導入し、太陽光と波長分布が似ている 300 W のキセノンランプの光を照射した。6 時間後、密閉容器の中に含まれるアセトアルデヒドの濃度をガスクロマトグラフで調べたところ、アセトアルデヒドの濃度は 1 ppm に減少しており、表面がアパタイトで覆われていない酸化チタンをそのまま練り込んで使用した場合と同様の防臭効果が得られた。また、耐久性を調べるために、この実験を繰り返した結果、酸化チタンをそのまま練り込んで使用した場合に、ポリエステルシートが直ぐに劣化したのに対し、上記の環境浄化材料を使用した場合のポリエステルシートの寿命はその 20 倍であった。

#### 15 実施例 16

アンモニアを含んだ空気中でチタンのターゲットをスパッターすることにより、パイレックスガラス（登録商標）の基板に部分的に窒化した酸化チタン膜を調製した。一方、 $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$  と  $CaCl_2$  を蒸留水に溶解し、炭酸水素ナトリウムと水酸化カリウム、硫酸、塩酸を用いて pH を調整し、 $Ca^{2+}$  50.0 mM と  $HCO_3^-$  25.0 mM、 $HPO_4^{2-}$  25.0 mM を含有した pH 7.4 の水溶液を調製し、その中に上記基材を入れ、500 W の出力で 2.45 GHz のマイクロ波を 40 分間照射して、環境材料を調製した。これにより得られた環境材料を分析電子顕微鏡で観察した結果、水酸アパタイトと炭酸アパタイトの混合物で表面が覆われていた。この環境浄化材料の抗菌及び抗かび効果を次のように調べた。即ち、まず、肉エキスブイヨン培地で培養した

大腸菌の菌液（菌濃度  $5 \times 10^5$  個／ml）1 ml を環境浄化材料の上に滴下し、その上に透明フィルムを乗せ、20 W の蛍光灯を点灯しながら  $37^\circ\text{C}$  で6時間静置培養した。そして、リン酸緩衝液を加え、振とうした後、1 ml 取り出し、混釈平板培養法により、生残菌数を測定した。その結果、99.9%以上の減菌率が得られた。

#### 実施例 17

$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CaCl}_2$  を蒸留水に溶解し、水酸化ナトリウムと水酸化カリウム、硫酸、フッ酸を用いて pH を調整し、 $\text{Ca}^{2+}$  80.0 mM と  $\text{F}^-$  30.0 mM、 $\text{HPO}_4^{2-}$  50.0 mM を含有した pH 7.2 の水溶液を 500 ml 調製し、その中にクロムイオンをドーブした粒子径 50 nm の酸化チタン 5 g を入れてよく分散し、500 W の出力で 2.45 GHz のマイクロ波を40分間照射して、環境材料を調製した。これにより得られた環境材料について粉末 X 線回折装置による分析を行った結果、水酸アパタイトとフッ化アパタイトの生成が認められた。得られた環境浄化材料を用いて染色廃液の脱色を行った。即ち、モデル廃液としてメチルオレンジ 200 ppm の水溶液 3 ml を石英セルに入れた後、上記環境浄化材料 2 g を入れ、500 W の超高压水銀ランプを照射して、UV-可視吸収スペクトルを測定した。その結果、45分後、完全に脱色されて無色透明になった。

次に、本発明の第4の態様の実施例を示す。

#### 実施例 18

テトラエトキシシラン 0.02 mol を、200 ml の無水エタノールで希釈し、攪拌しながら水 0.2 mol と分子量 10 万のポリエチレングリコール 0.4 g を添加し、更に、硝酸 0.004 mol を添加し

て、透明なゾル液を調製した。これに、粒径約  $1\ \mu\text{m}$  のアナターゼ型チタニア粒子  $20\ \text{g}$  を加え、超音波により分散させ、噴霧乾燥した後、 $500^\circ\text{C}$  で焼成した。得られた粒子の表面を分析電子顕微鏡で観察したところ、その表面は約  $100\ \text{nm}$  の大きさの細孔の存在するシリカで覆われていた。得られた被覆チタニア粒子を水に分散した後、粒状活性炭を添加し、よく攪拌した後、乾燥した。こうして得た機能性吸着剤について、その脱臭効果を以下のようにして調べた。

すなわち、内容積  $36$  リットルの密閉容器に、上記機能性吸着剤  $5\ \text{g}$  を入れ、悪臭物質として、アセトアルデヒドを注射器で導入して飽和吸着させた後、密閉容器の中に含まれるアセトアルデヒドの濃度を  $100\ \text{ppm}$  にし、 $1\ \text{mW}/\text{cm}^2$  の強度のブラックライトの光を照射した。 $20$  時間後、密閉容器の中に含まれるアセトアルデヒドの濃度をガスクロマトグラフで調べたところ、アセトアルデヒドの濃度は  $10\ \text{ppm}$  に減少していた。この値は、表面がシリカで覆われていないアナターゼ型チタニア粒子をそのまま使用して作製した吸着剤の場合と同等の脱臭効果を示すものであった。

また、耐久性を調べるために、カーボンアークランプを用いて促進劣化試験を行った結果、光に不活性なセラミックスを被覆しないチタニア粒子をそのまま使用して作製した吸着剤では、吸着剤がしだいに粉々になっていったのに対し、本実施例の機能性吸着剤を使用した場合には、ほとんど変化が見られず、性能の低下も見られなかった。

#### 実施例 19

アルミニウムトリイソプロポキシド  $0.12\ \text{mol}$  を、 $200\ \text{ml}$  のイソプロパノールで希釈し、攪拌しながら、トリエタノールアミン  $0.12\ \text{mol}$  と水  $1\ \text{mol}$  を添加し、更に、分子量  $1000$  のポリエチレ

ングリコール 2.5 g を添加して、透明なゾル液を調製した。これに、  
粒径約 40 nm のアナターゼ型 70 %、ルチル型 30 % のチタニア粒子  
5 g を加え、超音波により分散させ、噴霧乾燥した後、450℃で焼成  
した。得られた粒子の表面を分析電子顕微鏡で観察したところ、その表  
5 面は約 10 nm の大きさの細孔の存在するアルミナで覆われていた。得  
られた被覆チタニア粒子を、水に分散した後、ポリエステル製繊維成形  
体に染み込ませ、乾燥した。こうして得た機能性吸着剤について、その  
脱臭効果を以下のようにして調べた。

すなわち、内容積 36 リットルの密閉容器に、上記機能性吸着剤 5 g  
10 を入れ、悪臭物質としてイソ吉草酸を注射器で導入して飽和吸着させ  
た後、密閉容器の中に含まれるイソ吉草酸の濃度を 50 ppm にし、1 m  
W/cm<sup>2</sup> の強度のブラックライトの光を照射した。20 時間後、密閉  
容器の中に含まれるイソ吉草酸の濃度をガスクロマトグラフで調べた  
ところ、イソ吉草酸の濃度は 5 ppm に減少し、表面がアルミナで覆われ  
15 ていないチタニア粒子をそのまま使用して作製した吸着剤の場合と同等  
の脱臭効果が得られた。

また、耐久性を調べるために、カーボンアークランプを用いて促進劣  
化試験を行った結果、光に不活性なセラミックスを被覆しないチタニア  
粒子をそのまま使用して作製した吸着剤では、吸着剤がしだいに粉々  
20 になっていったのに対し、本実施例の機能性吸着剤を使用した場合には、  
ほとんど変化が見られず、性能の低下も見られなかった。

## 実施例 20

ジルコニウムテトラn-ブトキシド 0.2 mol を、500 ml の無  
25 水エタノールで希釈し、攪拌しながら、ジエチレングリコール 0.4 mol  
と水 0.4 mol を添加し、更に、分子量 13000 のポリエチレ



ングリコール 0.4 g を添加して、透明なゾル液を調製した。これに、白金を担持した粒径約 800 nm のアナターゼ型チタニア粒子 5 g を加え、超音波により分散させ、噴霧乾燥した後、500℃で焼成した。得られた粒子を水に分散した後、ポリエチレンテレフタレート製繊維成形体

5 体に染み込ませ、乾燥した。

得られた被覆チタニア粒子について、分析電子顕微鏡観察を行った結果、その表面は約 50 nm の大きさの細孔の存在するジルコニア膜で覆われていた。得られた被覆チタニア粒子を、水に分散した後、発泡プラスチックを添加し、よく攪拌した後、乾燥した。こうして得た機能性

10 吸着剤について、その脱臭効果を以下のようにして調べた。

すなわち、内容積 36 リットルの密閉容器に、上記機能性吸着剤 5 g を入れ、悪臭物質として酢酸を注射器で導入して飽和吸着させた後、密閉容器の中に含まれる酢酸の濃度を 25 ppm にし、 $1 \text{ mW/cm}^2$  の強度のブラックライトの光を照射した。20 時間後、密閉容器の中に含まれるアセトアルデヒドの濃度をガスクロマトグラフで調べたところ、

15 アセトアルデヒドの濃度は 2.5 ppm に減少し、表面がジルコニアで覆われていないアナターゼ型チタニア粒子をそのまま使用して作製した吸着剤の場合と同等の脱臭効果が得られた。

また、耐久性を調べるために、カーボンアークランプを用いて促進劣化試験を行った結果、光に不活性なセラミックスを被覆しないアナターゼ型酸化チタンをそのまま使用して作製した吸着剤では、吸着剤がしだいに粉々になっていったのに対し、上記機能性吸着剤を使用した場合には、ほとんど変化が見られず、性能の低下も見られなかった。

## 25 実施例 21

チタンテトライソプロポキシド 0.1 mol を、200 ml の無水エ

タノールで希釈し、攪拌しながら、ジエタノールアミン 0.1 mol と水 0.1 mol を添加し、更に、分子量 2 万のポリエチレングリコール 5 g を添加して透明なゾル液を調製した。これに、粒径約 500 nm のアナターゼ型チタニア粒子 5 g を加え、超音波により分散させ、噴霧乾燥した後、350℃で焼成した。得られた粒子の表面を分析電子顕微鏡で観察したところ、その表面は約 120 nm の大きさの細孔の存在する非晶質のチタニアで覆われていた。得られた被覆チタニア粒子を水に分散した後、粘土成形体に吹き付け、乾燥した。こうして得た機能性吸着剤について、その脱臭効果を以下のようにして調べた。

- すなわち、内容積 36 リットルの密閉容器に、上記機能性吸着剤 5 g を入れ、悪臭物質としてメチルメルカプタンを注射器で導入して飽和吸着させた後、密閉容器の中に含まれるメチルメルカプタンの濃度を 25 ppm にし、 $1 \text{ mW/cm}^2$  の強度のブラックライトの光を照射した。20 時間後、密閉容器の中に含まれるメチルメルカプタンの濃度をガスクロマトグラフで調べたところ、メチルメルカプタンの濃度は 2.5 ppm に減少し、表面が非晶質のチタニアで覆われていないアナターゼ型チタニア粒子をそのまま使用して作製した吸着剤の場合と同等の脱臭効果が得られた。

- また、耐久性を調べるために、カーボンアークランプを用いて促進劣化試験を行った結果、光に不活性なセラミックスを被覆しないアナターゼ型酸化チタンをそのまま使用して作製した吸着剤では、吸着剤がしだいに粉々になっていったのに対し、上記機能性吸着剤を使用した場合には、ほとんど変化が見られず、性能の低下も見られなかった。

## 実施例 22

チタンテトライソプロポキシド 0.1 mol とジルコニウムテトラ

ーブトキシド 0.1 mol を、500 ml のイソプロパノールに加え、  
攪拌しながら、ジイソプロパノールアミン 0.4 mol と水 0.4 mol  
1 を添加し、更に、分子量 3000 のポリエチレングリコール 4 g を添  
加して、透明なゾル液を調製した。これに、粒径約 700 nm の銀担持  
5 のアナターゼ型チタニア粒子 5 g を加え、超音波により分散させ、噴霧  
乾燥した後、500℃で焼成した。得られた粒子について、分析電子顕  
微鏡観察を行った結果、その表面は約 30 nm の大きさの細孔の存在す  
るチタン酸ジルコニウムで覆われていた。得られた被覆チタニア粒子を  
水に分散した後、無機層状化合物成形体に吹き付け、乾燥した。こうし  
10 て得た機能性吸着剤について、その脱臭効果を以下のようにして調べた  
。

すなわち、内容積 36 リットルの密閉容器に、上記機能性吸着剤 5 g  
を入れ、悪臭物質として硫化水素を注射器で導入して飽和吸着させた後  
、密閉容器の中に含まれる硫化水素の濃度を 60 ppm にし、1 mW /  
15 cm<sup>2</sup> の強度のブラックライトの光を照射した。20 時間後、密閉容器  
の中に含まれるアセトアルデヒドの濃度をガスクロマトグラフで調べた  
ところ、硫化水素の濃度は 5 ppm に減少しており、表面がチタン酸ジ  
ルコニウムで覆われていないアナターゼ型チタニア粒子をそのまま使用  
して作製した吸着剤の場合と同等の脱臭効果が得られた。

20 また、耐久性を調べるために、カーボンアークランプを用いて促進劣  
化試験を行った結果、光に不活性なセラミックスを被覆しないアナター  
ゼ型酸化チタンをそのまま使用して作製した吸着剤では、吸着剤がしだ  
いに粉々になっていったのに対し、上記機能性吸着剤を使用した場合に  
は、ほとんど変化が見られず、性能の低下も見られなかった。

マグネシウムエトキシド 0.15 mol を、250 ml の無水エタノールに加え、攪拌しながら、N-エチルジエタノールアミン 0.2 mol と水 0.6 mol を添加し、更に、分子量 1500 のポリエチレングリコール 1.6 g を添加して、透明なゾル液を調製した。これに、粒径  
5 約 500 nm のアナターゼ型チタニア粒子 5 g を加え、超音波により分散させ、噴霧乾燥した後、450℃で焼成した。得られた粒子について、分析電子顕微鏡観察を行った結果、その表面は約 20 nm の大きさの細孔の存在するマグネシアで覆われていた。得られた被覆チタニア粒子を水に分散した後、ガラス多孔体にコートし、乾燥した。こうして得た  
10 機能性吸着剤について、その脱臭効果を以下のようにして調べた。

すなわち、内容積 36 リットルの密閉容器に、上記機能性吸着剤 5 g を入れ、有害物質として NO<sub>x</sub> を注射器で導入して飽和吸着させた後、密閉容器の中に含まれる NO<sub>x</sub> の濃度を 10 ppm にし、1 mW/cm<sup>2</sup> の強度のブラックライトの光を照射した。20 時間後、密閉容器の中に含まれる NO<sub>x</sub> の濃度をガスクロマトグラフで調べたところ、NO<sub>x</sub>  
15 の濃度は 0.5 ppm に減少し、表面がマグネシアで覆われていないアナターゼ型チタニア粒子をそのまま使用して作製した吸着剤の場合と同等の脱臭効果が得られた。

また、耐久性を調べるために、カーボンアークランプを用いて促進劣  
20 化試験を行った結果、光に不活性なセラミックスを被覆しないアナターゼ型酸化チタンをそのまま使用して作製した吸着剤では、吸着剤がしだいに粉々になっていったのに対し、上記機能性吸着剤を使用した場合には、ほとんど変化が見られず、性能の低下も見られなかった。

## 25 実施例 24

カルシウムメトキシド 0.2 mol を、500 ml のメタノールで希

釈し、攪拌しながら、モノエタノールアミン 0.4 mol と水 0.4 mol を添加し、更に、分子量 30 万のポリエチレンオキサイド 0.2 g を添加して、透明なゾル液を調製した。これに、粒径約 1.2  $\mu$ m のルテニウム担持のアナターゼ型チタニア粒子 5 g を加え、超音波により分散させ、噴霧乾燥した後、600℃で焼成した。得られた粒子について、分析電子顕微鏡観察を行った結果、その表面は約 200 nm の大きさの細孔の存在するカルシアで覆われていた。得られた被覆チタニア粒子を水に分散した後、金属多孔体を浸漬し、乾燥した。こうして得た機能性吸着剤について、その脱臭効果を以下のようにして調べた。

- すなわち、内容積 36 リットルの密閉容器に、上記機能性吸着剤 5 g を入れ、有害物質として SO<sub>x</sub> を注射器で導入して飽和吸着させた後、密閉容器の中に含まれる SO<sub>x</sub> の濃度を 15 ppm にし、1 mW/cm<sup>2</sup> の強度のブラックライトの光を照射した。20 時間後、密閉容器の中に含まれる SO<sub>x</sub> の濃度をガスクロマトグラフで調べたところ、SO<sub>x</sub> の濃度は 0.7 ppm に減少し、表面がカルシアで覆われていないアナターゼ型チタニア粒子をそのまま使用して作製した吸着剤の場合と同等の脱臭効果が得られた。

- また、耐久性を調べるために、カーボンアークランプを用いて促進劣化試験を行った結果、光に不活性なセラミックスを被覆しないアナターゼ型酸化チタンをそのまま使用して作製した吸着剤では、吸着剤がしだいに粉々になっていったのに対し、上記機能性吸着剤を使用した場合には、ほとんど変化が見られず、性能の低下も見られなかった。

## 実施例 25

- 疑似体液 (Na<sup>+</sup> 147 mM、K<sup>+</sup> 5 mM、Ca<sup>2+</sup> 2.5 mM、Mg<sup>2+</sup> 1.5 mM、Cl<sup>-</sup> 147 mM、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.2 mM、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

1. 0 mM、 $\text{SO}_4^{2-}$  0.5 mMから構成される) 500 ml に、粒径約 20 nm のブルックライト型チタニア粒子 5 g を加え、超音波により分散させ、80℃で放置し、チタニア粒子の表面に水酸アパタイトを島状に担持した複合粒子を得た。得られた粒子を水に分散した後、活性炭を浸漬し、乾燥した。こうして得た機能性吸着剤について、その脱臭効果を以下のようにして調べた。

すなわち、内容積 36 リットルの密閉容器に、上記機能性吸着剤 5 g を入れ、有害物質として  $\text{SO}_x$  を注射器で導入して飽和吸着させた後、密閉容器の中に含まれるアンモニアの濃度を 120 ppm にし、1 mW /  $\text{cm}^2$  の強度のブラックライトの光を照射した。20 時間後、密閉容器の中に含まれるアンモニアの濃度をガスクロマトグラフで調べたところ、アンモニアの濃度は 2 ppm に減少し、表面が水酸アパタイトで覆われていないブルックライト型チタニア粒子をそのまま使用して作製した吸着剤の場合と同等の脱臭効果が得られた。

また、耐久性を調べるために、カーボンアークランプを用いて促進劣化試験を行った結果、光に不活性なセラミックスを被覆しないブルックライト型酸化チタンをそのまま使用して作製した吸着剤では、吸着剤がしだいに粉々になっていったのに対し、上記機能性吸着剤を使用した場合には、ほとんど変化が見られず、性能の低下も見られなかった。フェライト、リン酸チタン、酸化鉄、石膏などをチタニア粒子の表面に島状に担持した複合粒子を活性炭に担持した機能性吸着剤についても同様の効果が得られた。

#### 産業上の利用可能性

以上詳述したように、本発明の第 1 の態様は、汚れが付着した対象物にコートし、光を照射することにより生ずる光触媒作用により被対象物

の表面をクリーニングするためのクリーニング剤であって、酸素欠陥型酸化チタン $TiO_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、チタンオキシナイトライド $TiO_x N_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、及びチタニアシリカ複合体 $TiO_x - SiO_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ )の内から選ばれた一種以上、又はそれらの表面をセラミックスで部分的に被覆してなる被覆成分と、増粘剤及び酸化剤を有効成分として組み合わせてなることを特徴とする新規クリーニング剤及び該クリーニング剤による物体のクリーニング方法に係わるものであり、本発明により、1) 上記クリーニング剤は、安全性に優れ、対象物にコートして光のあるところに放置しておけばよい、安全かつ簡便に使用することができる、2) 太陽光や電灯の光を利用することにより顕著なクリーニング効果が得られる、3) 水質汚染などを引き起こす合成洗剤などを使用しない新しいクリーニング方法を提供することができる、4) 上記クリーニング剤は、抗菌抗かび効果や、脱臭効果も有しているため、クリーニングの幅広い分野に使用でき、その産業上の波及効果が大きい、という格別の効果が奏される。

本発明のクリーニング剤は、建物の外壁や構造物の表面、道路、ガードレール、ミラー、ガラス板、タイル、煉瓦、コンクリート、ブロック、家具、風呂場、浴槽、ベランダ、屋根、トイレ、歯、入れ歯、自動車、トラック、電車、航空機、船などの交通機関の窓や外表面などの幅広い分野のクリーニングに利用できる。

また、本発明の第2の態様は、菌の繁殖を抑制するだけでなく、それを分解・無害化して除去し、抗菌を効果的、かつ経済的に安全に行うことができ、しかも、耐久性の面からも優れた特性を有する抗菌材料及びそれを用いた抗菌製品に係るものである。本発明による抗菌材料は、酸素欠陥型酸化チタン $TiO_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、あるいは、チタンオキシナイトライド $TiO_x N_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素

、金属イオンドープの酸化チタンなどの基材の表面が光触媒として不活性なセラミックスによって島状に被覆されたり、チタニア粒子表面が穴のあいた光触媒として不活性なセラミックス膜によって覆われたりして、部分的に被覆されており、基材が部分的に露出した状態となっているため、接触してきた菌を、蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、UVランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプなどからの人工光や太陽光など、可視光の照射によって基材に生成した電子と正孔の酸化還元作用によって、効率良く殺菌し、連続的に分解・除去することができる。そして、この抗菌材料は、光を照射するだけで菌を分解するため、繰り返し使用でき、低コスト・省エネルギー的で、かつメンテナンスフリーで、長期間使用できる。また、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタン酸ジルコニウム、マグネシア、カルシア、リン酸カルシウム、リン酸チタン、酸化鉄、フェライト、石膏、アモルファスのチタニアなどの光触媒として不活性なセラミックスの吸着作用によって菌を効率良く吸着することができ、その上、表面に白金あるいはロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛の金属を担持したものをを用いた場合には、その触媒作用により有機化合物抗菌抗かび効果が一層増大する。更に、菌だけでなく、かびや悪臭、タバコの煙、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>などの空気中の有害物質あるいは水中に溶解している有機溶剤や農薬などの環境を汚染している有機化合物を分解するほか、MRSAなどによる院内感染の防止、汚れの防止などの居住環境の浄化を効率良く行うことができる。本発明による抗菌製品は、上記抗菌材料を練り込んだり、塗料にして塗布したり、水や溶媒に分散して吹き付けたりディップコートしたりして製造され、上記効果を生じ、製品が有機物であっても、それと接触している部分が光触媒として不活性なセラミックスであるため、基材の分解が生じにくく、長期間効果を持続させることがで



きる。本発明による抗菌材料及び抗菌製品は、更に、自動車の車内や居間や台所、トイレなどの脱臭、廃水処理、プールや貯水の浄化など、幅広い用途に適用でき、化学薬品やオゾンのような有毒な物質を使用せず、光を照射するだけでよく、電灯の光や自然光で効果的に働き、低コスト・省エネルギー的、かつ安全に、メンテナンスフリーで、長期間使用できるため、産業上の効果が窮めて大きい。

また、本発明の第3の態様による環境材料の製造方法は、酸化チタンからなる表面を持つ基材を、カルシウムイオン、リン酸イオン及び／又はリン酸水素イオンを含む水溶液の中に浸漬し、マイクロ波を照射するという非常に簡便な方法で、基材の表面に水酸アパタイト、炭酸アパタイト、フッ化アパタイト等のリン酸カルシウムを担持した高性能の環境材料を迅速にかつ省エネルギーで製造することを可能としたものである。本発明の製造方法によって得られた環境材料は、酸化チタンからなる基材の表面を多孔質のリン酸カルシウム膜が部分的に覆っており、基材表面の酸化チタンに光が照射されるため、光の照射によって生成した電子と正孔の酸化還元作用により、悪臭や空気中の有害物質或いは水中に溶解している有機溶剤や農薬等の環境を汚染している有機化合物を容易に分解・除去することができる。そして、リン酸カルシウムが多孔質なため、リン酸カルシウム膜で覆われていないものとほとんど変わらない光触媒作用を得ることができる。しかも、環境を汚染している有機化合物を吸着するため、これを上記光触媒作用によって確実、かつ効果的に分解・除去することができる。

従って、本発明の環境材料は、例えば、悪臭や煙草の煙、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ のような、空気中に存在する有害物質の分解・除去、水中に溶解している有機溶剤や農薬のような有機化合物の分解・除去、廃水処理や浄水処理、汚れの防止等の環境浄化に極めて有効である。しかも、上記酸

化チタンは、塗料や化粧品、歯磨き粉等にも使用され、食品添加物としても認められているものであって、無害、かつ安全であり、安価で耐光性や耐久性にも優れている。

更に、リン酸カルシウム膜が蛋白質やアミノ酸、細菌、ウイルス等を吸着する性質をもつため、吸着した蛋白質やアミノ酸、細菌、ウイルス等を、光の照射により酸化チタンに生ずる強力な酸化力によって確実に、しかも、効率良く、死滅・分解することができる。従って、本発明による環境材料は、有機繊維やプラスチック等の媒体に添加することにより、例えば、自動車の車内や居間、台所、トイレ等の脱臭や、廃水処理、プールや貯水の浄水だけでなく、菌やかびの繁殖防止、食品の腐敗防止等、非常に幅広い用途に適用でき、しかも、化学薬品やオゾンのような有害な物質を使用せず、電灯の光や自然光等の光を照射するだけで、低コストで省エネルギー的、かつ安全に、メンテナンスフリーで長期間使用することができる。

また、本発明の第4の態様は、悪臭や空気中の有害物質を吸着するだけでなく、これらを分解・無害化して除去し、環境の浄化を効果的かつ経済的に安全に行うことができ、しかも、耐久性の面からも優れた特性を有する新規機能性吸着剤及びその製造方法に係るものであり、本発明に用いられるチタニアは、塗料や化粧品、歯磨き粉などにも使用され、食品添加物としても認められており、安価で耐候性や耐久性に優れ、無毒かつ安全など、数多くの利点を持っている。本発明の機能性吸着剤は、多孔質材料にチタニア粒子が担持されており、そのチタニア粒子の表面が光触媒として不活性なセラミックスによって島状に被覆されたり、チタニア粒子の表面が穴のあいた光触媒として不活性なセラミックス膜によって覆われたりして、部分的に被覆されており、チタニアが部分的に露出した状態となっている。そのため、蛍光灯、白熱灯、ブラックラ

- イト、UVランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプなどからの人工光や太陽光がチタニアに照射され、それによって、チタニアに生成した電子と正孔の酸化還元作用によって、基材の多孔質材料によって吸着された悪臭やタバコの煙、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ などの空気中の有害物質あるいは水中に溶解している有機溶剤や農薬などの環境を汚染している有機化合物を分解するほか、MRSAなどによる院内感染の防止、汚れの防止などの居住環境の浄化を効率良く行うことができる。そして、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタン酸ジルコニウム、マグネシア、カルシア、リン酸カルシウム、リン酸チタン、酸化鉄、フェライト、石膏、非晶質のチタニアなどの光触媒として不活性なセラミックスの吸着作用によって環境を汚染している有機化合物を効率良く吸着することができ、その上、チタニア粒子として、その表面に白金あるいはロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛の金属を担持したものを用いた場合には、その触媒作用により有機化合物の分解・除去効果や抗菌・抗かび効果などの環境浄化効果が一層増大する。しかも、活性炭などの基材の多孔質材料と接触している部分が光触媒として不活性なセラミックスであるため、基材の分解が生じにくく、長期間その効果を持続させることができる。本発明の機能性吸着剤は、自動車の車内や居間や台所、トイレなどの脱臭、廃水処理、プールや貯水の浄化だけでなく、菌やカビの繁殖防止、食品の腐敗防止を効果的に行うことができるなど、幅広い用途に適用でき、しかも、化学薬品やオゾンのような有毒な物質を使用せず、電灯の光や自然光などの光を照射するだけでよいため、低コスト・省エネルギー的、かつ安全に、メンテナンスフリーで長期間使用することができる。

## 請求の範囲

1.  $\text{TiO}_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、 $\text{TiO}_x\text{N}_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、及びチタニアシリカ複合体  $\text{TiO}_x - \text{SiO}_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ ) の内から選ばれた一種以上、又はそれらの表面をセラミックスで部分的に被覆してなる被覆成分と、増粘剤及び酸化剤を含むことを特徴とするクリーニング剤。

2. 無機増粘剤が、無機層状化合物であることを特徴とする請求項1記載のクリーニング剤。

10 3. 酸化剤が、酸素、オゾン、過酸化水素、過酸化物の内から選ばれた一種以上であることを特徴とする請求項1記載のクリーニング剤。

4. クリーニング剤が、溶液ないしペーストであることを特徴とする請求項1記載のクリーニング剤。

15 5.  $\text{TiO}_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、 $\text{TiO}_x\text{N}_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、及びチタニアシリカ複合体  $\text{TiO}_x - \text{SiO}_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ ) の内から選ばれた一種以上、又はそれらの表面をセラミックスで部分的に被覆してなる被覆成分と、増粘剤及び酸化剤を含むクリーニング剤を被対象物にコートし、光を照射することにより生ずる光触媒作用により被対象物の表面をクリーニングすることを特徴とするクリーニング方法。

20 6. 可視光を含む光を照射することを特徴とする請求項5記載のクリーニング方法。

7. 無機増粘剤が、無機層状化合物であることを特徴とする請求項5記載のクリーニング方法。

8. 酸化剤が、酸素、オゾン、過酸化水素、過酸化物の内か

ら選ばれた一種以上であることを特徴とする請求項 5 記載のクリーニング方法。

9.  $\text{TiO}_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、 $\text{TiO}_x \text{N}_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、 $\text{TiO}_x - \text{SiO}_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ )  
5、又は金属イオンドープの酸化チタンからなる基材の表面を、光に不活性なセラミックスで部分的に被覆したことを特徴とする抗菌材料。

10. 光に不活性なセラミックスが、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタン酸ジルコニウム、マグネシア、カルシア、リン酸カルシウム、リン酸チタン、酸化鉄、フェライト、石膏、及び非晶質のチタニアの内から選ばれた少なくとも一種のセラミックスであることを特徴とする請求項 9 記載の抗菌材料。

11.  $\text{TiO}_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、 $\text{TiO}_x \text{N}_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、 $\text{TiO}_x - \text{SiO}_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ )  
15、又は金属イオンドープの酸化チタンからなる基材の表面を、光に不活性なセラミックスで部分的に被覆した抗菌材料を含有することを特徴とする抗菌液。

12. 光に不活性なセラミックスが、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタン酸ジルコニウム、マグネシア、カルシア、リン酸カルシウム、リン酸チタン、酸化鉄、フェライト、石膏、及び非晶質のチタニアの内から選ばれた少なくとも一種のセラミックスであることを特徴とする請求項 11 記載の抗菌液。

13.  $\text{TiO}_x$  ( $1.5 < x < 2$ )、 $\text{TiO}_x \text{N}_{2-x}$  ( $1 < x < 2$ )、ダイヤモンド様炭素、 $\text{TiO}_x - \text{SiO}_2$  ( $1.5 < x \leq 2$ )  
25、又は金属イオンドープの酸化チタンからなる基材の表面を、光に不活性なセラミックスで部分的に被覆した抗菌材料を含有することを特徴とする抗菌製品。

1 4. 光に不活性なセラミックスが、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタン酸ジルコニウム、マグネシア、カルシア、リン酸カルシウム、リン酸チタン、酸化鉄、フェライト、石膏、及び非晶質のチタニアの内から選ばれた少なくとも一種のセラミックスであることを特徴とする請求項 1 3 記載の抗菌製品。

1 5. 抗菌製品が、抗菌浴用剤、抗菌繊維製品、抗菌人工植物、抗菌プラスチック製品、抗菌紙製品、抗菌塗料、及び抗菌木・竹製品の内から選択された 1 種であることを特徴とする請求項 1 3 記載の抗菌製品。

10 1 6. 酸化チタンからなる表面を持つ基材を、カルシウムイオン、リン酸イオン及び／又はリン酸水素イオンを含む水溶液に浸漬し、マイクロ波を照射することにより、この基材の表面に多孔質リン酸カルシウムを担持せしめることを特徴とする環境材料の製造方法。

15 1 7. 前記基材を、カルシウムイオン、リン酸イオン及び／又はリン酸水素イオンを含む水溶液に浸漬し、マイクロ波を照射した後、40～600℃で乾燥することを特徴とする請求項 1 6 に記載の環境材料の製造方法。

20 1 8. カルシウムイオンの濃度が 0.5～100mM、リン酸イオン及び／又はリン酸水素イオンの濃度が 1～50mMであることを特徴とする請求項 1 6 又は 1 7 に記載の環境材料の製造方法。

1 9. 基材を浸漬する溶液の pH が 6 から 9 であることを特徴とする請求項 1 6、1 7 又は 1 8 に記載の環境材料の製造方法。

2 0. マイクロ波の周波数が 2.45GHz であることを特徴とする請求項 1 6、1 7、1 8 又は 1 9 に記載の環境材料の製造方法。

25 2 1. 酸化チタンからなる表面を持つ基材を、カルシウムイオン、リン酸イオン、及び／又はリン酸水素イオンを含む水溶液に浸漬し

、マイクロ波を照射することにより、この基材の表面に多孔質リン酸カルシウムを担持せしめた環境材料を含有することを特徴とする環境浄化製品。

22. チタニア粒子の表面を、光に不活性なセラミックスで部分的に被覆してなる被覆チタニア粒子を、多孔質材料に担持したことを特徴とする機能性吸着剤。

23. 光に不活性なセラミックスが、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタン酸ジルコニウム、マグネシア、カルシア、リン酸カルシウム、リン酸チタン、酸化鉄、フェライト、石膏、及び非晶質のチタニアの中から選ばれた少なくとも一種のセラミックスであることを特徴とする請求項22記載の機能性吸着剤。

24. チタニア粒子が、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、及び亜鉛の中から選ばれた少なくとも一種の金属を、該チタニア粒子の表面に担持してなるチタニア粒子であることを特徴とする請求項22記載の機能性吸着剤。

25. 多孔質材料が、活性炭、発泡プラスチック、ガラス繊維成形体、合成繊維成形体、FRP成形体、プラスチック-無機複合成形体、繊維成形体、活性アルミナ、ゼオライト、ガラス多孔体、金属多孔体、セラミックス多孔体、粘土成形体、及び無機層状化合物成形体の中から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項22記載の機能性吸着剤。

26. チタニア粒子の結晶形が、アナターゼ又はブルッカイトであることを特徴とする請求項22又は24記載の機能性吸着剤。

27. チタニア粒子の表面を、光に不活性なセラミックスで部分的に被覆してなる被覆チタニア粒子を、溶媒に分散した後、多孔質材料に被覆し、乾燥することを特徴とする機能性吸着剤の製造方法。

28. 光に不活性なセラミックスが、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタン酸ジルコニウム、マグネシア、カルシア、リン酸カルシウム、リン酸チタン、酸化鉄、フェライト、石膏、及び非晶質のチタニアの内から選ばれた少なくとも一種のセラミックスであることを特徴とする請求項27記載の機能性吸着剤の製造方法。
29. チタニア粒子が、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、及び亜鉛の内から選ばれた少なくとも一種の金属を該チタニア粒子表面に担持したものであることを特徴とする請求項27記載の機能性吸着剤の製造方法。
30. 多孔質材料が、活性炭、発泡プラスチック、繊維成形体、活性アルミナ、ゼオライト、ガラス多孔体、金属多孔体、セラミックス多孔体、粘土成形体、及び無機層状化合物成形体の内から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項27記載の機能性吸着剤の製造方法。
31. チタニア粒子の結晶形が、アナターゼ又はブルッカイトであることを特徴とする請求項27又は29記載の機能性吸着剤の製造方法。
32. チタニア粒子の表面を、光に不活性なセラミックスで部分的に被覆してなる被覆チタニア粒子を、多孔質材料に担持せしめた機能性吸着剤を含有することを特徴とする環境浄化製品。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/10095

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C11D7/20, 7/02, 7/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C11D7/20, 7/02, 7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS), PATENT FILE (PATOLIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-232206 A (Director General of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 August, 2001 (28.08.01), Claims; Par. No. [0025] (Family: none)	1-32
Y	EP 1064999 A1 (DIRECTOR GENERAL OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY), 03 January, 2001 (03.01.01), Claims; Par. Nos. [0001], [0028] & US 6090736 A & WO 99/33566 A1 & JP 11-267519 A	1-32

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 November, 2002 (11.11.02)Date of mailing of the international search report  
26 November, 2002 (26.11.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/10095

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6180548 B1 (Agency of Industrial Science and Technology), 30 January, 2001 (30.01.01), Claims; column 1, lines 5 to 11 & JP 10-244166 A	1-32
Y	JP 2000-157876 A (Noritake Co., Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), Claims 1, 3, 5; Par. Nos. [0007], [0008] (Family: none)	1-32
Y	JP 2000-344640 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims; Par. No. [0013] (Family: none)	1-32
Y	EP 1048291 A1 (Director General of Agency of Industrial Science and Technology), 02 November, 2000 (02.11.00), Claims & US 6231343 B1 & WO 99/15143 A1 & JP 11-92351 A	1-32
Y	JP 2000-133435 A (Toshiyuki TAKAMATSU), 12 May, 2000 (12.05.00), Claims; Par. No. [0003] (Family: none)	16-21
Y	JP 11-21127 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 26 January, 1999 (26.01.99), Claims; Par. No. [0009] (Family: none)	16-21
Y	JP 2001-207082 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 31 July, 2001 (31.07.01), Claims (Family: none)	1-32
Y	JP 11-269725 A (Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.), 05 October, 1999 (05.10.99), Claims; Par. No. [0007] (Family: none)	1-32

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl<sup>7</sup> C11D7/20, 7/02, 7/18

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl<sup>7</sup> C11D7/20, 7/02, 7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS), 特許ファイル (PATOLIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-232206 A (経済産業省産業技術総合研究所長) 2001.08.28, 特許請求の範囲, 【0025】段落 (ファミリーなし)	1-32
Y	EP 1064999 A1 (DIRECTOR GENERAL OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2001.01.03, 特許請求の範囲, 【0001】段落, 【0028】段落 & US 6090736 A & WO 99/33566 A1 & JP 11-267519 A	1-32
Y	US 6180548 B1 (Agency of Industrial Science and Technology) 2001.01.30, 特許請求の範囲, 第1欄第5-11行 & JP 10-244166 A	1-32

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.11.02

国際調査報告の発送日

26.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政克



4V

9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-157876 A(株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 2000. 06. 13, 特許請求の範囲1・3・5, 【0007】段落, 【0008】段落(ファミリーなし)	1-32
Y	JP 2000-344640 A(工業技術院長) 2000. 12. 12, 特許請求の範囲, 【0013】段落(ファミリーなし)	1-32
Y	EP 1048291 A1(Director General of Agency of Industrial Science and Technology) 2000. 11. 02, 特許請求の範囲&US 6231343 B1&WO 99/15143 A1&JP 11-92351 A	1-32
Y	JP 2000-133435 A(高松利行) 2000. 05. 12, 特許請求の範囲, 【0003】段落(ファミリーなし)	16-21
Y	JP 11-21127 A(工業技術院長) 1999. 01. 26, 特許請求の範囲, 【0009】段落(ファミリーなし)	16-21
Y	JP 2001-207082 A(株式会社豊田中央研究所) 2001. 07. 31, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-32
Y	JP 11-269725 A(宇部日東化成株式会社) 1999. 10. 05, 特許請求の範囲, 【0007】段落(ファミリーなし)	1-32

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**